



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
10 DE 197 32 977 C 1

31 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 03 C 17/36  
C 03 C 17/245

21 Aktenzeichen: 197 32 977.2-45  
22 Anmeldetag: 31. 7. 97  
43 Offenlegungstag: -  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 17. 9. 98

DE 197 32 977 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:  
VEGLA Vereinigte Glaswerke GmbH, 52066  
Aachen, DE

72 Erfinder:  
Schicht, Heinz, Dr., 06925 Bethau, DE; Schmidt,  
Uwe, 04895 Falkenberg, DE; Kaiser, Wilfried, 04860  
Torgau, DE; Hryniw, Bodo, 04860 Torgau, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

DE	43 23 654 C2
DE	41 09 708 C1
DE	39 06 374 A1
EP	03 04 234 B1
EP	05 93 883 A1

54 Low-E-Schichtsystem auf Glasscheiben

57 Bei einem Low-E-Schichtsystem für Glasscheiben mit  
wenigstens einer unteren Entspiegelungsschicht aus ei-  
nem oder mehreren Metalloxiden, einer Silberschicht, ei-  
ner auf der Silberschicht angeordneten metallischen  
Schutzschicht und einer oberen Entspiegelungsschicht  
besteht die obere Entspiegelungsschicht aus einer auf der  
metallischen Schutzschicht angeordneten Teilschicht aus  
Zinnoxid und einer Deckschicht aus Zirkoniumoxid.

DE 197 32 977 C 1

Die Erfindung betrifft ein Low-E-Schichtsystem für transparente Substrate, insbesondere für Glasscheiben, mit wenigstens vier Schichten, nämlich einer unteren Entspiegelungsschicht aus einem oder mehreren Metalloxiden, einer Silberschicht, einer auf der Silberschicht angeordneten metallischen Schutzschicht und einer oberen Entspiegelungsschicht.

Schichtsysteme mit diesem grundsätzlichen Aufbau sind in verschiedenen Ausführungen bekannt. Glasscheiben mit solchen Oberflächenschichten finden sowohl für Sonnenschutzgläser als auch für Wärmedämmgläser in großem Umfang Anwendung. Sie werden heute industriell nach dem Verfahren der magnetfeldunterstützten reaktiven Kathodenzerstäubung in Durchlaufanlagen hergestellt. Als Entspiegelungsschichten haben sich aus verschiedenen verfahrenstechnischen Gründen Schichten aus Zinnoxid besonders bewährt.

Es ist bekannt, daß Schichtsysteme der genannten Art mit Entspiegelungsschichten aus Zinnoxid gegen mechanische und chemische Beanspruchung verhältnismäßig empfindlich sind. Auch wenn die Schichten beim Endprodukt gegen solche Beanspruchungen geschützt sind, weil die beschichteten Glasscheiben in der Regel zu Isolierglas oder zu Verbundglas weiterverarbeitet werden und die Schichten dann innen liegen, sind sie doch während des Transports zur Stätte der Weiterverarbeitung und während der Weiterverarbeitung, beispielsweise in der Waschmaschine und beim Handling, solchen Beanspruchungen ausgesetzt.

Es sind verschiedene Lösungen bekannt, die mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit solcher Schichtsysteme mit einer oberen Entspiegelungsschicht aus  $\text{SnO}_2$  zu erhöhen. Dazu gehören beispielsweise auch nachträgliche Stabilisierungsbehandlungen, wie sie zum Beispiel in der DE 43 23 654 C2 beschrieben sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Schichtsystem der eingangs genannten Art mit einer oberen Entspiegelungsschicht auf der Basis von Zinnoxid mit hoher Widerstandsfähigkeit gegen mechanische und chemische Beanspruchung zu entwickeln.

Gemäß der Erfindung wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die obere Entspiegelungsschicht aus einer auf der metallischen oder teiloxydischen Schicht angeordneten Teilschicht aus Zinnoxid und einer Deckschicht aus Zirkoniumoxid besteht.

Es ist zwar bekannt, die obere Entspiegelungsschicht insgesamt aus Zirkoniumoxid (DE 41 09 708 C1), oder aus einem Zinn-Zirkonium-Mischoxid (DE 39 06 374 A1) mit beispielsweise 28% Zr und 72% Sn auszubilden. Ebenfalls ist es bekannt (EP 0 304 234 B1), über der Silberschicht eine Sperrschicht aus drei Teilschichten mit dem Aufbau Zinnoxid-Zirkoniumoxid-Zinnoxid anzuordnen. Zum Stand der Technik gehört es ebenfalls, auf der Silberschicht eine metallische Zirkoniumschicht, und darüber die Entspiegelungsschicht aus Zinnoxid vorzusehen. Keine dieser bekannten Schichtsysteme erreicht jedoch die besonders günstigen Eigenschaften bezüglich ihrer mechanischen und chemischen Widerstandsfähigkeit, wie sie durch den erfindungsgemäßen Aufbau erreicht werden.

Der erfindungsgemäße Aufbau der oberen Entspiegelungsschicht ist nicht nur besonders widerstandsfähig gegen mechanische Beanspruchung wegen der bekannten großen Härte von Zirkoniumoxid, sondern stellt überraschenderweise auch einen extrem hohen Schutz der darunter liegenden Schichten gegen einen chemischen Angriff dar.

Bevorzugte Bereiche für die Dicken der Teilschicht an der oberen Deckschicht und der Zusammensetzung der übrigen Schichten ergeben sich aus den Unteransprüchen und aus dem nachfolgenden Ausführungsbeispiel.

Eine mögliche Erklärung für die unerwartet günstige Wirkung bezüglich der chemischen Widerstandsfähigkeit kann darin gesehen werden, daß bei der reaktiven Kathodenzerstäubung Zirkoniumoxid auf der Zinnoxidoberfläche besonders gleichmäßig und dicht ohne Inselbildung zu einer zusammenhängenden Schicht aufwächst. Es scheint, daß bei der Kondensation des Zirkoniumoxids auf der bereits als Festkörper vorliegenden Oberfläche des Zinnoxids auch die sogenannte Benetzbarkeit dieser Oberfläche für Zirkoniumoxid eine wesentliche Rolle spielt, und daß möglicherweise für die Benetzbarkeit die sogenannten "ionischen Bindungsanteile" der beiden Oxide hierfür eine wichtige Rolle spielen. Die beobachteten Effekte deuten jedenfalls darauf hin, daß gerade bei diesen beiden Metalloxiden besonders günstige Voraussetzungen für eine gute Benetzung des Zinnoxids vorliegen. Außerdem kann angenommen werden, daß an der unmittelbaren Grenzfläche zwischen diesen beiden Oxiden sich zirkoniumstannatartige Verbindungen vom Spinelotyp mit besonders hoher Packungsdichte der Atome entstehen, die ebenfalls zu der besonders guten Schutzwirkung für die darunter liegenden Metallschichten gegen von außen eindringende Ionen beitragen.

Anhand eines Vergleichsbeispiels und eines Ausführungsbeispiels werden die Erfindung und die damit erzielten Verbesserungen des Schichtsystems erläutert.

#### Vergleichsbeispiel

Es wird als Vergleichsbeispiel ein Schichtsystem mit einem in der EP 0 593 883 B1 beschriebenen Aufbau hergestellt. Dieser Schichtaufbau wurde ebenfalls unter dem Gesichtspunkt einer hohen mechanischen Resistenz gegenüber Umweltbedingungen und Verkratzen entwickelt und soll eine chemische Veränderung der Silberschicht und der darauf angeordneten metallischen Schutzschicht auch über einen langen Zeitraum verhindern.

Das Schichtsystem, das nach dem Verfahren der reaktiven Kathodenzerstäubung auf Floatglasscheiben aufgebracht wurde, hatte folgenden Aufbau, wobei die Zahlen vor dem Schichtmaterial jeweils die Dicke dieser Schicht in nm bedeuten:

$\text{Glaz-20SnO}_2\text{-17ZnO-11Ag-3Ti-10ZnO-17SnO}_2\text{-10ZnO-3TiO}_2$ .

Mit diesem Schichtsystem versehene Proben wurden folgenden Tests unterzogen:

- A) der sogenannten "Plattenmethode nach Kimmel et al", Z. Glastechnische Berichte 59 (1986) S. 252 ff. Mit dieser Methode wird das  $\text{Ag}^+$ -Auslaugverhalten der Schicht ermittelt;
- B) dem Schwitzwassertest, bei dem die Proben einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von

- 100% ausgesetzt werden;  
 C) dem Waschtest nach ASTM D 2486;  
 D) dem Klimawechseltest nach DIN 52 344;  
 E) dem Salzsprühtest nach DIN 50 021 und  
 F) einem Salzsäuretest, bei dem die Glasprobe 8 min lang in 0,01 n HCl von 38°C eingetaucht, und der Emissivitätsverlust in % festgestellt wird.

Die Tests ergaben bei diesem Vergleichs-Schichtsystem folgende Werte, wobei bei den Tests B, D und E jeweils die Zeit, und beim Test C die Anzahl der Hübe angegeben ist, nach denen die ersten sichtbaren Fehler der Schicht auftraten:

Test	A	B	C	D	E	F
Ergebnis	0,08 mg/l	192 h	1000 Hübe	15 h	24 h	20 %

Insgesamt zeigen die Testergebnisse, daß mit diesem Schichtsystem ein hohes Maß an mechanischer und chemischer Widerstandsfähigkeit erreicht wird. Der durch den Salzsäuretest festgestellte Emissivitätsverlust sowie der Klimawechseltest und die Ergebnisse der Plattenmethode zeigen jedoch, daß von bestimmten Reagenzien trotzdem ein korrosiver Angriff des Schichtsystems ausgeht.

#### Ausführungsbeispiel

Nach dem gleichen Verfahren der reaktiven Kathodenzerstäubung wurden Floatglasscheiben mit folgendem erfindungsgemäßen Schichtaufbau versehen:

Glas-20SnO<sub>2</sub>-17ZnO : Al : Si-11Ag-2TiPd-28SnO<sub>2</sub>-12ZrO<sub>2</sub>.

Die Zinkoxid-Teilschicht der unteren Entspiegelungsschicht wurde reaktiv aus einem metallischen Zink-Target abgeschieden, dem 1,2 Gew.-% Al und 0,1 Gew.-% Si zulegiert waren. Die metallische Schutzschicht aus TiPd wurde in reiner Argon-Atmosphäre von einem Titan-Target gesputtert, dem 0,2 Gew.-% Pd zulegiert waren. Das Aufbringen der ZrO<sub>2</sub>-Deckschicht erfolgte durch reaktives Sputtern von Zirkonium-Targets in Ar/O<sub>2</sub>-Atmosphäre im DMS-Betrieb, das heißt mit Dual-Magnetron-Sputter-Kathoden.

Ebenso wie beim Vergleichsbeispiel erfolgte das Aufbringen des Schichtsystems in einer kontinuierlichen Durchlauf-Kathodenzerstäubungsanlage mit Magnetfeldunterstützung bei einer Durchlaufgeschwindigkeit der Glasscheiben von 6,22 m/min.

Mit diesem Schichtsystem versehene Proben wurden den gleichen Tests unterzogen wie die Proben des Vergleichsbeispiels. Bei diesem erfindungsgemäßen Schichtsystem ergaben die Tests folgende Werte:

Test	A	B	C	D	E	F
Ergebnis	0,03 mg/l	250 h	1600 Hübe	24 h	24 h	8 %

Die Ergebnisse zeigen, daß trotz eines insgesamt einfacheren Aufbaus des Schichtsystems die mechanische und die chemische Widerstandsfähigkeit des Schichtsystems dem Schichtsystem nach dem Vergleichsbeispiel nicht nur gleichwertig, sondern bei einigen Tests sogar überlegen sind.







#### Patentansprüche

1. Low-E-Schichtsystem für transparente Substrate, insbesondere für Glasscheiben, mit wenigstens vier Schichten, nämlich einer unteren Entspiegelungsschicht aus einem oder mehreren Metalloxiden, einer Silberschicht, einer auf der Silberschicht angeordneten metallischen Schutzschicht und einer oberen Entspiegelungsschicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die obere Entspiegelungsschicht aus einer auf der metallischen Schutzschicht angeordneten Teilschicht aus Zinnoxid und einer Deckschicht aus Zirkoniumoxid besteht.
2. Schichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Deckschicht aus Zirkoniumoxid wenigstens 6 nm beträgt.
3. Schichtsystem nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus Zinnoxid eine Dicke von 20 bis 32 nm, und die Schicht aus Zirkoniumoxid eine Dicke von 8 bis 20 nm aufweisen.
4. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die auf der Silberschicht angeordnete metallische Schutzschicht aus mit 0,1 bis 1 Gew.-% Pd dotiertem Ti besteht.
5. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die untere Entspiegelungsschicht aus SnO<sub>2</sub>-Teilschicht und einer an die Silberschicht angrenzenden ZnO-Schicht besteht, die von einem Zink-Target gesputtert ist, dem 0,5 bis 2 Gew.-% Al und 0,05 bis 1 Gew.-% Si zulegiert sind.

- Leerseite -

## Glass substrate with a multi-layered coating having reflective characteristics in the infrared and /or solar radiation region

**Patent number:** EP0894775  
**Publication date:** 1999-02-03  
**Inventor:** SCHICHT HEINZ (DE); SCHMIDT UWE (DE); KAISER WILFRIED (DE); HRYNIW BODO (DE)  
**Applicant:** SAINT GOBAIN VITRAGE (FR)  
**Classification:**  
- international: C03C17/36  
- european: C03C17/36  
**Application number:** EP19980401852 19980721  
**Priority number(s):** DE19971032977 19970731

**Also published as:** DE19732977 (C1)**Cited documents:** EP0789005  
 EP0543077  
 EP0738694  
 DE3906374  
 EP0308578  
more >>**Report a data error here**

Abstract not available for EP0894775

Abstract of corresponding document: **DE19732977**

In a low emissivity (E) layer system (especially for glass panes) having a silver layer and a metallic protection layer sandwiched between lower and upper antireflection layers, the upper antireflection layer consists of a 20-32 nm thick tin oxide layer with a 1-6 (especially 8-20) nm thick cover layer of zirconium oxide. Preferably, the metallic protective layer consists of Ti doped with 0.1-1 wt.% Pd, and the lower antireflection layer consists of a SnO<sub>2</sub> layer and an overlying ZnO layer sputter deposited from a target of Zn alloy containing 0.5-2 wt.% Al and 0.05-1 wt.% Si.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 894 775 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
03.02.1999 Bulletin 1999/05

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C03C 17/36**

(21) Numéro de dépôt: **98401852.3**

(22) Date de dépôt: **21.07.1998**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

- Schmidt, Uwe  
04895 Falkenberg/Elster (DE)
- Kalser, Wilfried  
04860 Torgau (DE)
- Hrynliw, Bodo  
04860 Torgau (DE)

(30) Priorité: **31.07.1997 DE 19732977**

(71) Demandeur: **SAINT-GOBAIN VITRAGE**  
**92400 Courbevoie (FR)**

(74) Mandataire: **Muller, René**  
**SAINT-GOBAIN RECHERCHE**  
**39, quai Lucien Lefranc**  
**93300 Aubervilliers (FR)**

(72) Inventeurs:  
• Schlicht, Heinz  
06925 Bethau (DE)

(54) **Substrat en verre revêtu d'un empilement de couches minces à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le domaine du rayonnement solaire**

(57) L'invention concerne un substrat transparent, notamment en verre, comprenant au moins une couche métallique à propriétés de réflexion dans l'infrarouge sous laquelle est disposée un premier revêtement anti-reflets à base d'un ou plusieurs oxyde(s) métallique(s), une couche métallique supérieure de protection, elle-

même surmontée d'un deuxième revêtement anti-reflets supérieur.

Selon l'invention le deuxième revêtement anti-reflets supérieur comprend au moins une couche à base d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> surmontée d'une dernière couche à base d'oxyde de zirconium ZrO<sub>2</sub>.

**EP 0 894 775 A1**

## Description

[0001] La présente invention concerne un substrat transparent, notamment en verre, comprenant au moins une couche métallique à propriétés de réflexion dans l'infrarouge sous laquelle est disposée un premier revêtement anti-reflets à base d'un ou plusieurs oxyde(s) métallique(s), une couche métallique supérieure de protection, elle-même surmontée d'un deuxième revêtement anti-reflets supérieur.

[0002] Les vitrages comprenant de tels empilements de couches trouvent largement leur application tant comme verres de protection solaire que comme verres calorifuges. Ils sont actuellement fabriqués dans l'industrie suivant le procédé de la pulvérisation cathodique réactive assistée par champ magnétique dans des installations à défilement continu. Pour diverses raisons technologiques, les couches d'oxyde d'étain se sont révélées particulièrement intéressantes comme couches anti-reflets.

[0003] Il est connu que les substrats munis d'empilements de couches du type décrit comprenant des couches anti-reflets à base d'oxyde d'étain sont relativement sensibles aux sollicitations mécanique et chimique. Même lorsque les couches sont protégées dans le produit fini contre de telles sollicitations, du fait que les vitrages revêtus sont transformés, en règle générale, en vitrages isolants ou en vitrages feuilletés et que les couches sont alors situées à l'intérieur, elles sont cependant exposées à de telles sollicitations pendant le transport jusqu'au lieu de transformation et pendant la transformation, par exemple, dans la machine de lavage et lors de la manipulation.

[0004] Différentes solutions pour augmenter la capacité de résistance mécanique et chimique de tels empilements de couches comprenant un revêtement anti-reflets supérieur comprenant une couche à base de  $\text{SnO}_2$  ont déjà été proposées. Par exemple, des traitements de stabilisation a posteriori, tels qu'ils sont décrits, par exemple, dans le document DE 43 23 654 C2, en font également partie.

[0005] L'invention a pour but de proposer un substrat muni d'un empilement de couches tel que décrit ci-dessus comprenant un revêtement anti-reflets supérieur comprenant une couche à base d'oxyde d'étain ayant une plus grande capacité de résistance aux sollicitations mécanique et chimique.

[0006] Le deuxième revêtement anti-reflets supérieur comprend au moins une couche à base d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  surmontée d'une deuxième couche à base d'oxyde de zirconium  $\text{ZrO}_2$ .

[0007] Il est en effet connu de former le revêtement anti-reflets supérieur en totalité d'oxyde de zirconium (DE 41 09 708) ou d'un oxyde mixte d'étain et d'oxyde de zirconium (DE 39 06 374) comprenant, par exemple, 28% de Zr et 72% de Sn. Il est également connu (EP 0 304 234) d'appliquer sur la couche d'argent une couche d'arrêt ayant la structure mixte oxyde d'étain-oxyde de zirconium-oxyde d'étain. Il appartient également à l'état connu de la technique de prévoir sur la couche d'argent une couche de zirconium métallique et par-dessus une couche antireflet d'oxyde d'étain. Aucun de ces empilements de couches connus n'atteint cependant les propriétés particulièrement favorables en matière de capacité de résistance mécanique et chimique telles qu'elles sont atteintes par la structure conforme à l'invention.

[0008] La structure conforme à l'invention du revêtement anti-reflets supérieur non seulement est particulièrement résistante à la sollicitation mécanique en raison de la grande dureté connue de l'oxyde de zirconium, mais de plus procure de façon surprenante une protection extrêmement élevée des couches sous-jacentes contre une attaque chimique.

[0009] Des domaines préférés pour les épaisseurs des couches du revêtement anti-reflets supérieur et pour la composition des autres couches ressortent des revendications dépendantes et de l'exemple d'exécution ci-après.

[0010] Une explication possible de l'effet favorable inattendu sur la capacité de résistance chimique peut être entrevue dans le fait que, lors de la pulvérisation cathodique réactive, l'oxyde de zirconium croît sur la surface de l'oxyde d'étain de façon particulièrement régulière et serrée sans formation d'îlot en une couche cohérente. Il semble que, lors de la condensation de l'oxyde de zirconium sur la surface de l'oxyde d'étain existant déjà à l'état de corps solide, ladite mouillabilité de cette surface par l'oxyde de zirconium joue également un rôle essentiel et que les grandeurs dites "liaisons ioniques partielles" des deux oxydes jouent éventuellement un rôle important pour la mouillabilité. Les effets observés révèlent en tout cas que déjà pour ces deux oxydes métalliques des conditions particulièrement favorables existent pour un bon mouillage de l'oxyde d'étain. De plus, il peut être admis qu'à l'interface immédiat de ces deux oxydes, il se forme des composés du genre stanate de zirconium de type Spinelles dont la densité de tassement des atomes est particulièrement élevée, qui participent également à la protection particulièrement efficace des couches métalliques sous-jacentes contre les ions pénétrant de l'extérieur.

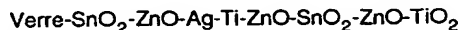
[0011] L'invention et les améliorations ainsi réalisées du substrat muni de l'empilement de couches sont illustrées ci-après à l'aide d'un exemple comparatif et d'un exemple selon l'invention.

Exemple comparatif.

[0012] A titre d'exemple comparatif, on prépare un substrat muni d'un empilement de couches ayant la structure décrite dans le document EP 0 593 883 B1. Cette structure de couches a également été développée du point de vue d'une haute résistance mécanique aux conditions ambiantes et au rayage et doit empêcher même pendant une longue

durée une altération chimique de la couche d'argent et de la couche de protection métallique appliquée par-dessus.

[0013] L'empilement de couches qui a été appliqué suivant le procédé de la pulvérisation cathodique réactive sur des vitrages en verre flotté présentait la séquence suivante :



[0014] Le tableau 1 ci-dessous indique en nm les épaisseurs des couches correspondantes :

TABLEAU 1

Verre	Epaisseurs (nm)
SnO <sub>2</sub>	20
ZnO	17
Ag	11
Ti	3
ZnO	10
SnO <sub>2</sub>	17
ZnO	10
TiO <sub>2</sub>	3

[0015] Des échantillons munis de ce type d'empilement de couches ont été soumis aux tests suivants :

- A) test dit "Plattenmethode nach Kimmel et al.", Z. Glastechnische Berichte 59 (1986) pages 252 et suivantes. Le comportement de lixiviation d'Ag\* de la couche est déterminé suivant cette méthode;
- B) test de l'eau de condensation, suivant lequel les éprouvettes sont exposées à une température de 60°C dans une humidité relative de l'air de 100%;
- C) test de lavage suivant ASTM D 2486;
- D) test de variations climatiques suivant DIN 52344;
- E) test de pulvérisation de sel suivant DIN 50021, et
- F) test à l'acide chlorhydrique suivant lequel l'éprouvette de verre est immergée pendant 8 minutes dans du HCl 0,01n à 38°C et la perte d'émissivité est déterminée en %.

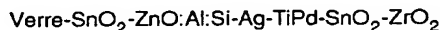
[0016] Les tests ont donné avec cet empilement de couches de comparaison les résultats suivants qui indiquent pour chacun des tests B, D et E le temps et, pour le test C, le nombre de passes après lesquelles les premiers défauts visibles de la couche sont apparus.

Test	A	B	C	D	E	F
Résultat	0,08 mg/l	192 h	1000 passes	15 h	24 h	20%

[0017] Dans l'ensemble, les résultats des essais montrent qu'avec cet empilement de couches un degré élevé de capacité de résistance mécanique et chimique est atteint. La perte d'émissivité déterminée par le test à l'acide chlorhydrique, de même que le test de variations climatiques et les résultats de la méthode des plaques (selon Kimmel) montrent cependant qu'une attaque corrosive du système de couches se produit avec certains réactifs.

Exemple selon l'invention.

[0018] Suivant le même procédé de la pulvérisation cathodique réactive, on a muni des vitrages en verre flotté de la structure de couches conforme à l'invention ci-après :



[0019] Le tableau 2 ci-dessous indique en nm les épaisseurs de couches correspondantes :



TABLEAU 2

Verre	Epaisseurs (nm)
SnO <sub>2</sub>	20
ZnO:Al:Si	17
Ag	11
TiPd	2
SnO <sub>2</sub>	28
ZrO <sub>2</sub>	12

[0020] La couche à base d'oxyde de zinc du revêtement anti-reflets inférieur a été déposée réactivement à partir d'une cible de zinc métallique auquel 1,2% en poids de Al et 0,1% en poids de Si se trouvaient alliés. La couche de protection métallique en TiPd a été pulvérisée dans une atmosphère d'argon pur à partir d'une cible de titane à laquelle 0,2% en poids de Pd était allié. Le dépôt de la dernière couche en ZrO<sub>2</sub> a eu lieu par pulvérisation réactive de cibles de zircon dans une atmosphère de Ar/O<sub>2</sub> en mode opératoire DMS, c'est-à-dire avec des cathodes de pulvérisation à magnétron double.

[0021] Tout comme dans l'exemple comparatif, le dépôt de l'empilement de couches a eu lieu dans une installation de pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique à défilement continu à une vitesse de défilement des vitrages de 6,22 m/min.

[0022] Des échantillons munis de cet empilement de couches ont été soumis aux mêmes essais que les échantillons de l'exemple comparatif. Les tests ont donné sur cet empilement de couches conforme à l'invention les résultats suivants :

Test	A	B	C	D	E	F
Résultat	0,03 mg/l	250 h	1600 passes	24 h	24 h	8%

[0023] Les résultats montrent que malgré une structure de l'empilement de couches dans l'ensemble plus simple, la capacité de résistance mécanique et chimique de l'empilement de couches est non seulement équivalente, mais dans certains tests même supérieure à celle de l'empilement de couches de l'exemple comparatif.

#### Revendications

1. Substrat transparent, notamment en verre, comprenant au moins une couche métallique à propriétés de réflexion dans l'infrarouge sous laquelle est disposée un premier revêtement anti-reflets à base d'un ou plusieurs oxyde(s) métallique(s), une couche métallique supérieure de protection, elle-même surmontée d'un deuxième revêtement anti-reflets supérieur, **caractérisé en ce que** le deuxième revêtement anti-reflets supérieur comprend au moins une couche à base d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> surmontée d'une dernière couche à base d'oxyde de zirconium ZrO<sub>2</sub>.
2. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'épaisseur de la dernière couche à base d'oxyde de zirconium est d'au moins 6 nm.
3. Substrat selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** la couche à base d'oxyde d'étain a une épaisseur de 20 à 32 nm et **en ce que** la couche à base d'oxyde de zirconium a une épaisseur de 8 à 20 nm.
4. Substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la couche de protection métallique est à base de titane Ti dopé avec 0,1 à 1% en poids de Pd.
5. Substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la couche anti-reflets inférieur comprend au moins une couche à base de SnO<sub>2</sub> et une couche de ZnO, contiguë à la couche à propriétés de réflexion dans l'infrarouge, qui est pulvérisée à partir d'une cible de zinc à laquelle sont alliés 0,5 à 2% en poids de Al et 0,05 à 1% en poids de Si.
6. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche métallique à

propriétés de réflexion dans l'infrarouge est à base d'argent Ag.

7. Vitrage bas-émissif ou anti-solaire incorporant le substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 98 40 1852

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
P, Y	EP 0 789 005 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 13 août 1997 * exemple 3 *	1-4, 6, 7	C03C17/36
Y	EP 0 543 077 A (LEYBOLD AG) 26 mai 1993 * le document en entier *	1-4, 6, 7	
Y	EP 0 738 694 A (SOCIETA' ITALIANA VETRO-SIV-S.P.A.) 23 octobre 1996 * page 2, ligne 1 - ligne 53 *	1-4, 6, 7	
D, A	DE 39 06 374 A (LEYBOLD AG) 6 septembre 1990 * abrégé *	1-3	
A	EP 0 308 578 A (LEYBOLD AG) 29 mars 1989 * revendication 1 *	1-7	
A	EP 0 464 789 A (ASAHI GLASS COMPANY) 8 janvier 1992 * tableau 2 *	5	
A	EP 0 279 550 A (THE BOC GROUP INC) 24 août 1988 * tableau 3 *	5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C03C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 25 novembre 1998	Examineur Reedijk, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03/92 (P4/C02)